

PRODUCTION FOR HYDROPHILIC POLYMER**Publication number:** JP60209854**Publication date:** 1985-10-22**Inventor:** HAYASHI OSAMU; KIDO KUNIO; MATSUMOTO YUKIO**Applicant:** UBE INDUSTRIES**Classification:****- international:** C08F8/00; C08C19/22; C08C19/40; C08F8/08;
C08F8/32; C08G59/00; C08G59/34; C08F8/00;
C08C19/00; C08G59/00; (IPC1-7): C08C19/22;
C08C19/40; C08G59/34; G06F3/06**- european:** C08C19/22**Application number:** JP19840065201 19840403**Priority number(s):** JP19840065201 19840403

Report a data error here

Abstract of JP60209854

PURPOSE: To obtain a hydrophilic polymer by subjecting the unsaturated double bond of a polyisoprene or a natural rubber to epoxidation in a specific proportion and opening the epoxy ring thereafter. **CONSTITUTION:** A polyisoprene or a natural rubber of $\geq 10,000$ mol.wt. where $\geq 80\%$ unsaturated bond is cis 1,4-bond is heated under the existence of the third amine such as a pyridine, a picoline, a quinoline, or the like and a carboxylic acid having ≤ 10 C after 5-60mol% unsaturated double bond of said polyisoprene or natural rubber is subjected to epoxidation, thus obtaining a hydrophilic polymer. With respect to opening of the epoxy ring, 5-60mol% epoxy ring is opened on a basis of the unsaturated double bond of materials before epoxidation. The polymer obtained in this manner is hydrophilic (water-soluble in some cases) and has the unsaturated double bond internally and can be used for applications to a paint, an adhesive, and paper or the like, and this polymer can be used while using effectively features (photosensitive property, giving of rubbery properties, hardening due to thermal cross-linking, etc.) which conventional water-soluble high polymers do not have.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑬ 公開特許公報(A)

昭60-209854

⑫ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)10月22日

G 06 F 12/00
C 08 C 19/22
19/40
C 08 G 59/34
G 06 F 3/06

6974-5B
7167-4J
7167-4J
6958-4J
6974-5B

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 親水性ポリマーの製造方法

⑯ 特 願 昭59-65201

⑰ 出 願 昭59(1984)4月3日

⑱ 発 明 者 林 修 市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究
所内
⑲ 発 明 者 木 戸 邦 男 市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究
所内
⑳ 発 明 者 松 本 幸 男 市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究
所内
㉑ 出 願 人 宇部興産株式会社 宇部市西本町1丁目12番32号

明 細 書

1. 発明の名称

親水性ポリマーの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 不飽和二重結合の80%以上がシス1,4-結合で且つ分子量が10,000以上のポリイソブレンまたは天然ゴムを、その不飽和二重結合の5~60モル%をエポキシ化し、次いで第3アミン及びカルボン酸の存在下に加熱してエポキシ環の開環を行うことを特徴とする親水性ポリマーの製造方法。

(2) エポキシ環の開環を、エポキシ化する前のポリイソブレンまたは天然ゴムの不飽和二重結合を基準として5~60モル%行う特許請求の範囲第(1)項記載の親水性ポリマーの製造方法。

(3) カルボン酸が炭素数10以下のカルボン酸である特許請求の範囲第(1)項記載の親水性ポリマーの製造方法。

(4) 第3アミンが、ピリジン類、ピコリン類、ルチジン類、キノリン類、イソキノリン類、アル

キルイミダゾール類、ピラジン及びそれらの誘導体からなる群から選択される一種又は二種以上の混合物である特許請求の範囲第(1)項記載の親水性ポリマーの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、高分子量のポリイソブレンまたは天然ゴムを、その不飽和二重結合に対する高分子反応により変性して、ポリマー構造中に不飽和二重結合を有する、新規な親水性ポリマーを製造する方法に関するものである。

従来より、水溶性高分子には種々のものが知られている。例えば、天然系高分子としては、アルギン酸(アルギン酸ソーダ)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、メチルセルロース[MC;セルロースのメチルエーテル化物(25~32%)]などの糖類、多糖類、及びその化学変性物が挙げられ、さらには微生物による水溶性多糖類としてプルラン、デキストラン、サンタンガムなども挙げることができる。合成高分子としては、ポリビニルアルコール(ポバール)、ポリエチレ

ンオキシド、ポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリルアミドなどを挙げることができる。

上記水溶性高分子はその各々の性状の特徴を活かしながら水溶性高分子材料分野で様々な使われ方がなされている。

例えば、接着剤、塗料、繊維加工剤、糊材、和紙・板紙：抄造用粘剤、乳化剤、凝集剤、液体の摩擦抵抗減少剤、増粘剤、アスファルト乳化剤、農薬の展着剤、顔料分散剤、ラテックス増粘剤、土壌改良剤、染料剤などの農業分野の他にも、アイスクリーム添加剤、食品加工、医薬・化粧品、ビール泡持続安定剤、ダイエットフーズ、医薬錠剤、血漿増量剤などの生体関連分野にも多量に使用されている。

これらの水溶性高分子材料分野における水溶性高分子の使用量は、トータル数十万トン／年（日本）に達しており、ますます特殊な特徴ある水溶性高分子が求められている。

一方、不飽和二重結合を有するジエン系ポリマーの親水性化も電着塗料などをめざして試みられ

ている。

本来、ポリイソブレン、天然ゴムに代表されるジエン系ポリマーは、水、アルコール類など極性の高い溶媒には不溶のものであるが、これらのポリマーを水、アルコールなどに溶解させることができれば数多くの用途分野に使用することができる。

そこで、ジエン系ポリマーを水溶性にするために、種々の方法が多数報告されており、それらは次の通り大別される。

(1) ポリブタジエンのマレイン化、或いはそのマレイン化物をさらに反応させて親水性を高める方法

(2) ブタジエンと他のビニルモノマーとの共重合、或いはブタジエンモノマーの反応でブタジエン誘導体を合成してその特殊なモノマーを重合することにより親水性を付与する方法

(3) ポリブタジエンをエポキシ化し、次いでオキシラン環をカルボン酸、第2アミンまたはジアミンにより開環させてポリマーを親水性にする方

法

(4) 上記(1)～(3)の方法以外の化学的な変性（スルホン酸基の付加など）によるポリマーを親水性にする方法

しかしながら、上述の公知の方法によって得られるポリマーは、文献中には、水溶性、或いは水希釈可能と記述されていても、実際は水可溶とは概念の異なるラテックス状であったり、多量のセロソルブ類などの水と相溶性のある有機溶剤の共存下で水希釈可能なものであったりするものが大部分であり、真に水溶性であるものは少ない。

また、上述の公知の方法において、化学変性する対象として使用しているベースポリブタジエンは、分子量が10,000未満の低分子量（液状）のポリブタジエンが大部分であり、分子量が10,000以上の高分子量のポリマーを使用している場合は少ない。

本発明者らは、不飽和二重結合を有する高分子量のジエン系ポリマーの親水性化を目的として鋭意研究した結果、高分子量のポリイソブレンまた

は天然ゴムの不飽和二重結合を特定の割合でエポキシ化し、次いで第3アミン及びカルボン酸の存在下に加熱することによって、親水性のジエン系ポリマーが得られることを知見し、本発明に到達した。

本発明は、上記知見に基づきなされたもので、不飽和二重結合の80%以上がシス1,4-結合で且つ分子量が10,000以上のポリイソブレンまたは天然ゴムを、その不飽和二重結合の5～60モル%をエポキシ化し、次いで第3アミン及びカルボン酸の存在下に加熱してエポキシ環の開環を行うことを特徴とする親水性ポリマーの製造方法を提供するもので、本発明の製造方法によって得られる新規な変性ポリマーは、親水性（場合により水溶性）で且つポリマー構造中に不飽和二重結合を有する高分子量のポリマーであり、水溶性高分子の従来公知の用途分野に限らず、不飽和二重結合を有する特徴（感光性、ゴムの性質の付与、熱架橋による硬化など）を活かして使用することができる。

以下に本発明の親水性ポリマーの製造方法について、その実施態様に基づき詳述する。

本発明において親水性化の対象として使用するシス1,4-ポリイソブレンは、シス1,4-結合の含量が80%以上で且つ平均分子量が10,000以上の高分子量のシス1,4-ポリイソブレンである。

また、本発明において親水性化の対象となる天然ゴムは、産地、製法、形態で種々のものがあるが、特に制限はない。天然ゴムは、生ゴムに加工する前のラテックスを使用することもできるが、生ゴムが原料として好ましい。

天然ゴムは一般に98%以上のシス1,4-結合を有する高分子量ポリイソブレンと考えられており、少量の不純物；タン白質、糖類、灰分などを含んだものでも使用できる。

原料ゴムとして、ポリイソブレンが好ましく、特に索練りして分子量10,000以上という範囲内でそのムーニー粘度（分子量）を低下させたポリイソブレンが好ましい。

シ化されたイソブレン系ゴムは次の第2段反応のエポキシ環の開環を行っても親水性にならなかったり、或いは親水性が不充分なものになる。

本発明においては、イソブレン系ゴムをエポキシ化する方法は特に限定されるものではなく、クロルヒドリン法、直接酸化法、過酸化水素法、アルキルヒドロペルオキシド法、過酸法などの、不飽和二重結合を有する化合物をエポキシ化する方法として従来公知の方法を用いて行うことができる。

例として、過酸法（*in situ*-過酸法）によるイソブレン系ゴムのエポキシ化について以下に説明する。

過酸法によるイソブレン系ゴムのエポキシ化は、イソブレン系ゴムの不活性有機溶媒溶液中に、有機酸及び過酸化水素を添加して行うもので、反応式で示すと次の通りである。



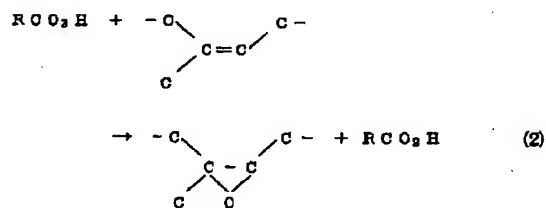
而して、本発明は、上記シス1,4-ポリイソブレンまたは天然ゴム（以下単にイソブレン系ゴムということもある）を、ゴムの部分エポキシ化（第1段反応）及びエポキシ化イソブレン系ゴムのエポキシ環の開環（第2段反応）の二段階の反応を行うことにより変性して親水性化するものである。

まず、第1段反応のイソブレン系ゴムの部分エポキシ化について説明する。

この第1段反応において重要なことは、上記イソブレン系ゴムの部分エポキシ化によってエポキシ化されるイソブレン系ゴムの不飽和二重結合の割合（エポキシ化率）を全不飽和二重結合に対し5～60モル%，好ましくは10～45モル%にすることである。

上記エポキシ化率の上限を超えてエポキシ化されたイソブレン系ゴムはゲル化したり、次の第2段反応のエポキシ環の開環反応段階において溶媒不溶となったりする。

また、上記エポキシ化率の下限より低くエポキ



即ち、有機酸が過酸化水素と反応して過酸となり、これがイソブレン系ゴムの不飽和二重結合に作用してイソブレン系ゴムをエポキシ化する。上記反応式(2)で生じた有機酸は上記反応式(1)及び(2)と同様の反応を繰り返すと考えられる。

上記有機酸としては蟻酸、安息香酸、酢酸などを使用することができ、特に過酸生成速度の速いことから蟻酸を使用することが好ましい。

また、イソブレン系ゴムの不活性有機溶媒としては、イソブレン系ゴムを溶解し、且つ水に難溶性で過酸化水素（或いは過酸）に対して不活性なもの、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサンのような炭化水素；クロロホルム、四塩化炭素、クロルベンゼンのようなハロゲン化

炭化水素などを単独でまたは二種以上混合して使用することができる。

また、イソブレン系ゴムの不活性有機溶媒溶液は、イソブレン系ゴムを不活性有機溶媒に添加し、通常0～80℃、好ましくは20～60℃で1分から1時間攪拌混合してイソブレン系ゴムを不活性有機溶媒に溶解させる方法、或いはイソブレン系ゴム重合溶液に水、塩酸などの重合停止剤を添加し、水洗などにより脱灰処理する方法などによって得られる。

上記のイソブレン系ゴムの不活性有機溶媒溶液のイソブレン系ゴムの濃度、これに添加する有機酸及び過酸化水素の量、及びそれらの添加方法などのエポキシ化の反応条件は、使用する有機酸の種類や目標とするエポキシ化率などによって異なるので限定されないが、例えば、有機酸として蟻酸を使用する過酸法による場合には、通常、次のような反応条件が採用される。

イソブレン系ゴムの不活性有機溶媒溶液のイソブレン系ゴムの濃度は、約1～30重量％、蟻酸

の添加量はイソブレン系ゴム100g当り0.01～2モルが好ましく、過酸化水素の添加量はイソブレン系ゴム100g当り0.1～4モルが好ましい。これらの、蟻酸及び過酸化水素の添加量は目標とするエポキシ化率によって上記範囲内で変えられる。

また、過酸化水素は20～60重量％の過酸化水素水としてイソブレン系ゴムの不活性有機溶媒溶液に添加するのが好ましい。

イソブレン系ゴムの不活性有機溶媒溶液に蟻酸及び過酸化水素を添加する方法には特に制限はないが、イソブレン系ゴムの不活性有機溶媒溶液に蟻酸を添加し、混合して得られた溶液に、該溶液を0～80℃に保ちながら上記範囲内の濃度の過酸化水素水を徐々に添加する方法が好ましい。

上記のイソブレン系ゴムの不活性有機溶媒溶液に上記所定量内の、蟻酸及び過酸化水素を添加した後、この混合液を0～80℃、好ましくは20～60℃で、好ましくは10分間～10時間攪拌混合して、イソブレン系ゴムをエポキシ化する。

エポキシ化の反応温度が上記下限より低いと、イソブレン系ゴムはエポキシ化しにくく、また、上記上限より高いと、過酸化水素や過酸が分解しやすく危険である。

尚、第1段反応のエポキシ化反応系中、或いは後述の第2段反応のエポキシ環の開環反応系中には、イソブレン系ゴムの安定のために少量の安定剤、例えば2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)などを添加することができる。このような安定剤の添加は好ましい方法である。

上述の第1段反応のエポキシ化が終了したら、エポキシ化されたイソブレン系ゴム(エポキシ化イソブレン系ゴム)を、反応生成液から分離してから第2段反応に移行させるのが好ましいが、反応生成液から分離せずにそのままエポキシ化の反応に引き続いて第2段反応に移行させてもよい。

上記エポキシ化イソブレン系ゴムの分離は、従来公知の分離方法、例えば、エポキシ化して得られた上記反応生成液を、比較的低温で水洗した後、多量の、メチルアルコールのようなエポキシ化イ

ソブレン系ゴムの難溶性有機溶媒中に投入して、ゴム状のエポキシ化イソブレン系ゴムを析出させて分離する方法や、上記反応生成液を水洗した後、水蒸気蒸溜することにより、反応生成液中の不活性有機溶媒、蟻酸(有機酸)などの低沸点物を蒸発除去してエポキシ化イソブレン系ゴムを析出させて分離する方法などにより行うことができる。

尚、第2段反応は後述の如く比較的高温(40～160℃)で行われ、過酸化水素や蟻酸が多量に残存すると、場合により反応中、ポリマーがゲル化することがあるので、エポキシ化イソブレン系ゴムを分離しないで第2段反応に移行させる場合にも、できれば上記反応生成液を比較的低温で水洗して過酸化水素や蟻酸の大部分を除去することが好ましい。

次に、第2段反応の、エポキシ化イソブレン系ゴムのエポキシ環の開環反応について説明する。

この第2段反応のエポキシ環の開環反応は、前記第1段反応によりその不飽和二重結合の5～60モル％がエポキシ化されたイソブレン系ゴム

(エポキシ化イソブレン系ゴム)を第3アミン及びカルボン酸の存在下に加熱し、反応させてエポキシ環を開環させるもので、この第2段反応を経ることにより目的とする親水性ポリマーが得られる。尚、本発明でいう親水性の概念は、水溶性に限定されず、メチルアルコール、エチルアルコールなどの低級アルコール類に可溶なものまで含む。

本発明の第2段反応で使用する第3アミンは、単独で、或いは必要に応じて他の第3アミンまたは第3アミン以外のポリマーの溶媒と混合することにより、室温或いは加熱時エポキシ化イソブレン系ゴムを溶解することができるものである。

上記第3アミンとしては、例えば、ピリジン、2-クロルピリジンの如きピリジン類； α -, β -, γ -の各ピコリン類；3,5-ルチジン、2,4-ルチジンの如きルチジン類；エチルピリジン類；2,4,6-コリジンの如きコリジン類；キノリン類、イソキノリン類、N-メチルイミダゾールの如きアルキルイミダゾール類、N-メチルカルバゾール、ピラジンの如き複素環ダイブの第3アミン；

トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ジエチルブチルアミンの如き脂肪族第3アミン；トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン、トリブタノールアミンの如きトリアルカノールアミン；N,N'-ジメチルアニリン、N,N'-ジエチルアニリン、ベンジルN,N'-ジメチルアミンの如き芳香環を有する第3アミン；或いはN-メチルピペリジン、N-エチルピペリジンの如きN-アルキルピペリジン；N,N'-ジメチルピペラジン、N-メチルモルホリンなどの第3アミンを挙げることができる。

これらの第3アミンの中でも水に溶解するもの、或いは水と相互溶解度の高いものなどの親水性のある第3アミンが、より好ましい親水性ポリマーを得る上で好ましい。即ち、かかる第3アミンを使用した場合には反応中に実性ポリマーが析出することが少なく、均一溶液で反応を行うことができるからである。

また、反応条件によっても影響されるが、窒素原子のまわりの立体障害の少ない第3アミンがエ

ポキシドに対する第3アミンの窒素原子の求核攻撃が有利で反応が速く、且つより好ましい親水性ポリマーが得られるので好ましい。

このような親水性で立体障害の少ない第3アミンとしては、ピリジン類、ピコリン類、ルチジン類、キノリン類、イソキノリン類、アルキルイミダゾール類、ピラジン及びそれらの誘導体が挙げられる。

また、本発明の第2段反応で使用するカルボン酸は、カルボキシ基を1個乃至数個有する化合物であればよいが、より好ましい親水性ポリマーを得る上で、特に下記に例示する炭素数10以下のカルボン酸の中の脂肪族飽和酸が好ましく、特に脂肪族飽和モノカルボン酸が好ましい。

蟻酸、酢酸、プロピオン酸、 α -酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カブロン酸の如き脂肪酸；グリコール酸、乳酸、ヒドロアクリル酸、3-ヒドロキシ酪酸、グリセリン酸、グルコン酸の如きヒドロキシ酸；フルオール酢酸、クロル酢酸、クロルプロピオン酸、クロル酪酸、トリクロル酪酸、トリクロ

ル酢酸の如きハロゲン酸；グリオキサル酸の如きアルデヒド酸；ビルビン酸、アセト酢酸、レブリン酸の如きケト酸；安息香酸、 p -トルイル酸、 m -クロル安息香酸、サリチル酸、 m -ヒドロキ安息香酸、 p -ヒドロキ安息香酸の如き置換安息香酸、没食子酸、マンデル酸、フェニル酢酸の如き芳香環を持つカルボン酸；蔞酸、マロン酸、コハク酸、酒石酸、リンゴ酸、フタル酸、クエン酸の如き多塩基酸。

而して、第2段反応のエポキシ化イソブレン系ゴムのエポキシ環の開環反応は次のようにして行う。

第1段反応終了後反応生成液からエポキシ化イソブレン系ゴムを分離した場合は、先ず、該エポキシ化イソブレン系ゴムを第3アミンに、または第3アミンを含む溶媒に溶解する。

上記溶媒としては、特に限定されるものではないが、第1段反応で使用した、炭化水素、ハロゲン化炭化水素などの不活性有機溶媒を使用する方がプロセス系が複雑にならないので好ましい。

上記溶媒を使用せずに、第3アミンに溶媒を兼用させて反応させる場合、エポキシ化イソブレン系ゴムを分離した時に分離に使用したメチルアルコールなどの難溶性有機溶媒が残存していても、少量であれば開環反応時の妨害とはならず、また、酸敗や過酸化水素も少量であれば残存していても差し支えない。但し、多量にメチルアルコールが残存している時はその沸点以上に反応温度が上がらない。その時は反応に先立ちメチルアルコールの大部分を溜去すればよい。

次に、エポキシ化イソブレン系ゴムを、第3アミン、または第3アミンを含む溶媒に溶解させた溶液に、カルボン酸を添加し、加熱攪拌して反応させるこの反応によりエポキシ環が開環する。

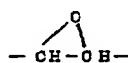
反応温度は40℃以上160℃以下が好ましい。反応温度が上記温度より低温では反応速度が遅く、実質的に反応していない。また、上記温度より高温ではポリマーが反応中にゲル化することがある。

また、反応時間は反応条件によっても異なるが、10分間以上10時間以内で実施することができ

る。溶液にすることができる。

上記第2段反応によりエポキシ化イソブレン系ゴムのエポキシ環をすべて反応（開環）させる必要はなく、開環を、好ましくはエポキシ化する前のイソブレン系ゴムの不飽和二重結合を基準として5～60モル％、より好ましくは10～45モル％行う。即ち、例えば、5モル％しかエポキシ化されていない場合には、全部開環させる必要があるが、60モル％がエポキシ化されている場合には、全部開環させてもよいし、エポキシ化する前のイソブレン系ゴムの不飽和二重結合を基準として5モル％開環させてもよい。

第2段反応終了後のポリマー中のエポキシ環の残存量は $^1\text{H-NMR}$ で概算できる。即ち、ポリマーを重水（ D_2O ）溶媒（或いは重メタノール（ CD_3OD ））に溶解して $^1\text{H-NMR}$ を測定し、第2段反応前後のエポキシドプロトン



の減少量から算出できる。

第2段反応終了後、得られた本発明に係る変性

る。

尚、第1段反応終了後反応生成液からエポキシ化イソブレン系ゴムを分離しないで第2段反応を行う場合は、その反応生成液中に直接、第3アミン及び好ましくは第1段反応で用いたものと同じカルボン酸を添加し、分離した場合と同様な反応条件下に加熱攪拌すればよい。

また、カルボン酸としてヒドロキシカルボン酸を使用する場合、ヒドロキシカルボン酸の中にはグルコン酸、グリセリン酸の如き50～90重量％の水溶液として市販されているものもある。多量の水が反応系中に存在するとエポキシ化イソブレン系ゴムは溶媒に溶解しないので、上記のようなヒドロキシカルボン酸水溶液を使用する場合は、エポキシ化イソブレン系ゴムの溶液に添加する前に予め、該ヒドロキシカルボン酸水溶液を水と共沸可能な第3アミンに添加して加熱することにより、水と第3アミンを共沸除去して水を除いておくこととよく、また、添加してからでも析出ポリマー共存下に減圧下共沸水除去すればポリマーの均一

ポリマー（親水性ポリマー）の反応液からの回収及び精製は次のようにして行うことができる。

例えば、第2段反応終了後、多量のn-ヘキサン中へ反応液を投入するか、または反応液の液温を室温付近まで低下させ、n-ヘキサンなどの貧溶剤を反応液中に添加することによって、変性ポリマーを析出沈澱させる。この時、反応液中の変性ポリマーの濃度が希薄すぎる場合は、上記貧溶剤を添加しても白濁するだけでポリマーが析出しない場合がある。この場合は、反応液を減圧下に濃縮して第3アミンなどの溶剤の一部を除去後、上記貧溶剤を添加することでポリマーを析出できる。

次いで、析出沈澱したポリマーを室温或いは加温して減圧下に溶剤を溜去することによって、変性ポリマーを回収することができる。

上記変性ポリマーは、第3アミンやカルボン酸との親和性が高く、反応の組合せや反応率によっては一度の析出沈澱ではこれらを充分に除去することができない場合が多い。かかる場合は、必要

に応じ、さらに、回収した変性ポリマーを(熱)イソプロパノールに溶解してn-ヘキサンで析出沈降などの再沈を組合せることによって精製することができ、これにより実質上第3アミンなどの溶剤を含まない固体の変性ポリマーを得ることができる。尚、若干の溶剤を含んだままでも塗料用など、使用できる分野は多い。

上述の如くして得られる本発明に係る変性ポリマーは、乾燥後はゴム状のポリマーで、ポリマーの反応率、使用する第3アミンの種類及びカルボン酸の種類などにより親水性の程度に差異はあるが、水、或いはメチルアルコール、エチルアルコールの全てにまたはいずれかには室温で溶解し、また、ピリジンなど第3アミンの多くに室温或いは加熱時に溶解し、さらに、n-プロパノール、イソプロパノール、イソブチルアルコール、ターシャールブチルアルコール、イソアミルアルコール、ジエチレングリコール、ベンジルアルコールにも室温或いは加熱時に溶解する、親水性ポリマーである。

よる硬化性など)を生かして使用することができる。

以下に本発明の実施例を比較例と共に挙げ、本発明の効果をさらに具体的に説明する。

尚、実施例及び比較例において使用したインブレン系ゴムのマイクロ構造(1,4-結合の含量)は赤外吸収スペクトル(IR)或いは核磁気共鳴スペクトル(NMR)で測定し算出した。

また、エポキシ化インブレン系ゴムのエポキシ化率(反応前のインブレン系ゴムの全不飽和二重結合のうちエポキシ構造に変換されている割合:モル%)はエポキシ化インブレン系ゴムを重クロロホルムに溶解し、NMRで測定することによって算出した。

また、エポキシ環の開環反応によって得られた変性ポリマーの構造は、このポリマーを重メタノール(CD₃OD)或いは重水(D₂O)に溶解して¹H-NMRで測定することにより調べた。

また、ポリマーの溶解性は、溶媒約5mlを入れた試験管中にポリマー約0.1gを投入して一夜放

しかし、上記の本発明に係る親水性ポリマーは、ベンゼン、トルエン、キシレン、n-ヘキサン(一般試薬はn-ヘキサンを主体とする脂肪族C₆炭化水素の混合物が多い)、n-ヘプタン、石油エーテル(ミネラルスピリット)、ナフサ、シクロヘキサンなどの芳香族、脂肪族、脂環式の各炭化水素化合物、クロロホルム、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素の他、ジエチルエーテル、メチルイソブチルケトン、アセトンなどには不溶である。即ち、水素結合性の弱い溶剤或いは中程度の溶剤には不溶である。

本発明の製造方法によって得られる新規な変性ポリマーは、上述の如く親水性(場合により水溶性)で且つポリマー構造中に不飽和二重結合を有する高分子量のポリマーであり、水溶性接着剤、水溶性塗料、吸水性材料、再湿性接着剤、電着塗料、繊維、紙への応用(帯電防止、吸水、吸湿加工、抄造用粘材他)などの分野に使用することができ、しかも従来公知の水溶性高分子にはない特殊な特徴(感光性、ゴムの性質の付与、熱架橋に

置(約12時間)して判定したものである。

実施例1

エポキシ化

攪拌機、温度計、滴下ロート、コンデンサーをそなえた300ml容量の4つ口フラスコに150mlのトルエンを加え、ついでクラブレネ(KURAPRENE)IR-10(クラレ製、ハイスポリインブレンゴム、シス1,4-結合98.1%, 3,4結合1.9%, ムーニー粘度ML₁₊₄ 100°C 90以上)をロールで素練してムーニー粘度60まで低下させたポリマー13.62g(0.2molモノマーユニット)を加えて攪拌混合して溶解させた。

この溶液を45°Cに保ちながら蟻酸1.85g(0.04mol)を加えて混合した。ついで得られた溶液に放温を45°Cに保ちながら30重量%の過酸化水素水45.35g(H₂O₂を0.4mol含有)を20分間で滴下した。得られた混合液を45°Cで5時間混合してポリインブレンをエポキシ化した。反応終了後、反応生成液を水洗し、水洗した

反応生成液を1000mlのメタノール中に投入した。

生成した沈澱物は分析のためその一部をとりだしテトラヒドロフラン(THF)に再溶解させ、メタノールに沈澱させて、ついで減圧乾燥(室温、2日間)してエポキシ化ポリイソブレンを精製した。

NMRからもとめたエポキシ反応率(反応前のポリイソブレンの全二重結合のうちエポキシ構造に変換されている割合)は39mol%であった。

エポキシ開環反応

エポキシ化後沈澱させたエポキシ化ポリイソブレン(精製、乾燥していない粗のWet物)を固形物換算約7gとり、ピリジン120mlに溶解し、攪拌下100°Cに昇温し、酢酸6.0g(0.1mol)を添加後5時間反応させた。ついで室温まで冷却した後、n-ヘキサン500ml中に投入して開環したポリマーを沈澱させた。

インプロピルアルコール(IPA)に再溶解し、n-ヘキサン沈澱をくり返して変性ポリイソブレン

ンを精製し、減圧下室温で2日間以上乾燥して変性ポリマーを得た。

(1-1 酢酸系)

$^1\text{H-NMR}$ でみるとエポキシメチンプロトンは消滅しており、エポキシ環はほぼ(80mol%以上)開環している事を確認した。

上記実施例の酢酸の代りにプロピオン酸、乳酸、グリコール酸、安息香酸の各0.1molを使用して行なった他は上記実施例と同様に実施した。

エポキシ化率は若干の変動はあるが、約39mol%前後である。

(1-2 プロピオン酸系)

(1-3 乳酸系)

(1-4 グリコール酸系)

(1-5 安息香酸系)

上記開環物は $^1\text{H-NMR}$ で調べるといずれもエポキシ環はほぼ消滅していた。

結果をまとめて表1に示す。

実施例2

エポキシ化反応時に蟻酸0.07mol, 30重量

%過酸化水素水0.6molを使用してエポキシ化したほかは実施例1と同様に実施してエポキシ反応率56mol%のエポキシ化ポリイソブレンを得た。

これを用いて実施例1と同様に種々のカルボン酸を用いてエポキシ開環反応を行なって開環ポリマーを得た。

(2-1 酢酸系)

(2-2 乳酸系)

(2-3 グリコール酸系)

上記開環物は $^1\text{H-NMR}$ で調べると、いずれもエポキシ環はほぼ消滅していた。

結果をまとめて表1に示す。

実施例3

エポキシ化反応時に蟻酸0.01mol, 30重量%過酸化水素水0.1molを使用してエポキシ化したほかは実施例1と同様に実施してエポキシ反応率11mol%のエポキシ化ポリイソブレンを得た。

これを用いて実施例1と同様に種々のカルボン酸を用いてエポキシ開環反応を行なって開環ポリマーを得た。

(3-1 酢酸系)

(3-2 乳酸系)

(3-3 グリコール酸系)

上記開環物は $^1\text{H-NMR}$ で調べると、いずれもエポキシ環はほぼ消滅していた。

結果をまとめて表1に示す。

対照例1

実施例1~3に使用した原料のクラブレン(KURAPRENE)IR-10を素練してムーニー粘度60まで低下させたポリマーについて測定した。

結果をまとめて表1に示す。

表

1

	カルボン酸	定性ポリマーの溶解性	水	メタノール	エタノール	ヘキササン	ベンゼン	キシレン
本発明品	1-1 酢酸	○	○	○	○	×	×	×
	1-2 プロピオン酸	△	○	○	○	×	×	×
	1-3 乳酸	○	○	○	○	×	×	×
	1-4 グリコール酸	○	○	○	○	×	×	×
	1-5 安息香酸	△	○	○	○	×	×	×
	2-1 酢酸	○	○	○	○	×	×	×
	2-2 乳酸	○	○	○	○	×	×	×
	2-3 グリコール酸	○	○	○	○	×	×	×
	3-1 酢酸	×	×	○	○	△	△	△
	3-2 乳酸	△	○	○	○	×	△	△
	3-3 グリコール酸	×	○	○	○	△	△	△
対照例	1 -	×	×	×	×	○	○	○

判定：○溶解 △膨潤又は不溶抽出多い溶解 ×不溶

实施例 5

原料のポリイソブレンとしてクラレイソブレン
ケミカル製のクラブレン L I R - 50 (平均分
子量 M_v : 47,000, B 型粘度計 38°C で測定
した溶解粘度・4.800 ポイズ) を使用して行な
った他は実施例 1 と同様に実施してエポキシ反応
率 34 mol% のエポキシ化ポリイソブレンを得た。

これを用いて実施例 1 と同様にエポキシ開環反応を行なって開環ポリマーを得た。

- (5 - 1 酢酸系)
(5 - 2 乳酸系)
(5 - 3 グリコール酸系)

上記開環物は¹H-NMRで調べるといずれもエポキシ環はほぼ消滅していた。

結果をまとめ、表 2 に示す。

对照例 3

実施例 5 に使用した原料のクラブレン L I R - 50 の溶解性を示す。

結果をまとめて表 2 に示す。

实施例 4

IRの代りに天然ゴム(Ribbed smoked sheet, RSB 1号)に合格するゴムをロールにかけて素練してムーニー粘度 $M_L, 100^\circ\text{C}$ を35に低下させた天然ゴム素練品をトルエンに溶解して100メッシュの金網を通した後メタノールで沈澱させ、乾燥して不純物を除去したポリマー13.62gを使用して実施例1と同様に実施した。

エポキシ反応率 40 mol% のエポキシ化天然ゴムを得た。これを用いて実施例 1 と同様にエポキシ開環反応を行なって開環ポリマーを得た。

- (4 - 1 酢酸系)
(4 - 2 乳酸系)
(4 - 3 グリコール酸系)

結果をまとめて表 2 に示す。

对照例 2

実施例 4 に使用した原料の N R (μ - η - 粘度: 3.5) の溶解性を示す。

結果をまとめて表 2 に示す。

比較例 1

エポキシ化反応時に蟻酸 0.01 mol, 3.0 重量
の過酸化水素水 0.04 mol を使用してエポキシ化
したほかは実施例 4 と同様に実施してエポキシ反
応率 3 mol% のエポキシ化天然ゴムを得た。

これを用いて実施例 1 と同様にエポキシ開環反応を行なって開環ポリマーを得た。

- (1 - 1 酢酸系)
(1 - 2 乳酸系)

結果をまとめて表 2 に示す。

表 2

		変性ポリマーの開環性						カルボン酸
		キレン	ベンゼン	ヘキサン	エタノール	メタノール	水	
本発明品	4-1	×	×	×	○	×	×	酢酸系
	4-2	×	×	×	○	×	×	乳酸系
	4-3	×	×	×	○	×	×	グリコール酸系
対照品	例 2	×	×	×	△	×	×	酢酸系
	5-1	×	×	×	○	×	×	乳酸系
	5-2	×	×	×	○	×	×	グリコール酸系
対照品	例 3	×	×	×	○	×	×	酢酸系
	1-1	×	×	×	○	×	×	乳酸系
	1-2	×	×	×	○	×	×	グリコール酸系

開環性の判定は表1と同じ

例 9), 各 120 ml にエポキシ化ポリイソブレンを溶解させて開環反応を行なった他は実施例 1 と同様に実施した。

(8-1 酢酸系)

(8-2 乳酸系)

(9-1 酢酸系)

(9-2 乳酸系)

上記開環物は¹H-NMR で調べるといずれもエポキシ環はほぼ消滅していた。

結果をまとめて表 3 に示す。

実施例 10

エポキシ開環反応に使用したピリジンの代わりにピリジン 75 ml, トルエン 75 ml の混合液にエポキシ化ポリイソブレンを溶解させて 100°C で 5 時間かけて開環反応を行なった他は実施例 1 と同様に実施した。

(10-1 酢酸系)

(10-2 乳酸系)

結果をまとめて表 4 に示す。

実施例 6 ~ 7

エポキシ開環反応でカルボン酸として乳酸を用い, 70°C で 2 時間反応を行なった他は実施例 1 と同様に実施した。

¹H-NMR で調べるともとのエポキシ環の約 50%, 即ち最初のポリイソブレンの全二重結合の約 19 mol% がエポキシ構造として残っており, 20 mol% が開環していた。

(6 乳酸開環)

同じく乳酸を用い, 100°C で 1 時間反応を行なった他は実施例 1 と同様に実施した。

¹H-NMR で調べるともとのエポキシ環の約 30%, 即ち最初のポリイソブレンの全二重結合のうち, 約 12 mol% がエポキシ構造として残っており, 約 27 mol% が開環していた。

(7 乳酸開環)

結果をまとめて表 3 に示す。

実施例 8 ~ 9

エポキシ開環反応に使用したピリジンの代わりに α-ピコリン (実施例 8), イソキソリン (実施

実施例 11

エポキシ化剤として過酸, 過酸化水素からできる in-situ 過酸の代わりに市販の m-クロロパーオキシベンゾイックアシッド (アルドリッチ社製, 純度約 80%) を 0.09 mol 使用して 30°C でエポキシ化した他は実施例 1 と同様に実施した。

エポキシ反応率は 36 mol% であった。

これを用いて実施例 1 と同様にエポキシ開環反応を行なって開環ポリマーを得た。

(11-1 酢酸系)

(11-2 乳酸系)

(11-3 グリコール酸系)

結果をまとめて表 4 に示す。

実施例 12

エポキシ化

実施例 1 と同じくトルエン 110 ml に溶解させたポリマー溶液をつくり, ついで液温を 70°C に保ちながら酢酸 12 g (0.2 mol) を加えて混合した。次いで得られた溶液に, 液温を 70°C に保ちながら 60 重量% の過酸化水素水 22.6 g

(H_2O_2 0.4 mol含有)を20分間で滴下した。
得られた混合液を70°Cで7時間攪拌混合して
シス-1,4-ポリイソブレンをエポキシ化した。

反応終了後150 mlの水を反応生成液を水洗し、
静置して相分離をおこさせ下層の水を抜き出した。

さらに150 mlの水で水洗、水分離した後、上
層のトルエン溶液(外見上白濁しているが大きな
水滴はない)60 ml、(ポリマーとして約0.1
molモノマーユニット)を上記エポキシ化反応に
用いたと同様な300 ml容量の4つ口フラスコに
移した。(開環反応用)

エポキシ化した残りの反応生成液中にはメチル
アルコール200 mlを加えてエポキシ化ポリマー
を析出沈澱させて分離した。(分析用)

エポキシ反応率は35 mol%である。

エポキシ環の開環反応

開環反応用のエポキシ化ポリマー溶液(トルエン
溶液60 ml)にピリジン120 mlを添加して攪
拌、均一化し、攪拌下90°Cに昇温し、酢酸6 g
(0.1 mol)を添加後5時間反応させた。

次いで室温まで冷却した後n-ヘキサン中に投
入してエポキシ環の開環した変性ポリマーを析出
沈澱させた他は実施例1と同様に実施した。

上記開環物は ^1H-NMR で調べるとエポキシ環
はほとんど消滅していた。

結果をまとめて表4に示す。

表 3

本発明品	カルボン酸	変性ポリマーの溶解性					
		水	メタノール	エタノール	ヘキサン	ベンゼン	キシレン
6	乳	X-Δ	○	○	X	Δ	X
7	乳	Δ	○	○	X	X	X
8-1	酢	○	○	○	X	X	X
8-2	乳	○	○	○	X	X	X
9-1	酢	○	○	○	X	X	X
9-2	乳	○	○	○	X	X	X

判定: ○ 溶解 △ 溶解又は不溶部の多い溶解 X 不溶

表 4

本発明品	カルボン酸	変性ポリマーの溶解性					
		水	メタノール	エタノール	キシレン	ベンゼン	ヘキサン
10-1	酢	○	○	○	X	X	X
10-2	乳	○	○	○	X	X	X
11-1	酢	○	○	○	X	X	X
11-2	乳	○	○	○	X	X	X
11-3	グリコール酸	○	○	○	X	X	X
12	酢	○	○	○	X	X	X

溶解性の判定は表1と同じ

実施例 13

エポキシ環の開環反応時にカルボン酸として蓚酸を使用した以外は実施例1と同様に実施した。

開環反応系は反応開始後30分でポリマーが析出し不均一となった。この時点で開環反応を停止し、析出したポリマーを実施例1と同様に精製・乾燥した。

得られたポリマーの溶解性を評価したところ水溶性であった。

特許出願人 宇部興産株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.